

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
31 mai 2001 (31.05.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/39257 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷: H01L 21/20,
21/324

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/03304

(22) Date de dépôt international:
27 novembre 2000 (27.11.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/14846 25 novembre 1999 (25.11.1999) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];
31-33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15ème (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): AMY, Fab-
rice [FR/FR]; 35, rue Charles Infroit, F-78570 Andresy
(FR). BRYLINSKI, Christian [FR/FR]; 15, rue Louis
Philippe, F-92200 Neuilly sur Seine (FR). DUJARDIN,

Gérald [FR/FR]; 15, allée Paul Eluard, F-92290 Chate-
nay Malabry (FR). ENRIQUEZ, Hanna [FR/FR]; 71,
boulevard Arago, F-75013 Paris (FR). MAYNE, Andrew
[FR/FR]; 21, rue des Iris, Résidence Jessica, F-92160
Antony (FR). SOUKIASSIAN, Patrick [FR/FR]; 18, rue
Alexandre Dumas, F-78470 Saint Remy les Chevreuse
(FR).

(74) Mandataire: LEHU, Jean; Brevatome, 3, rue du Docteur
Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (national): CA, JP, US.

(84) États désignés (régional): brevet européen (AT, BE, CH,
CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE, TR).

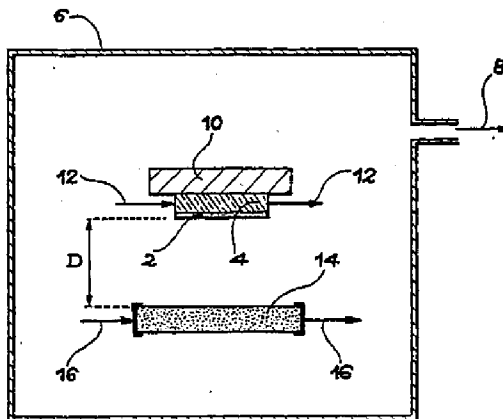
Publiée:

— Sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: SILICON LAYER HIGHLY SENSITIVE TO OXYGEN AND METHOD FOR OBTAINING SAME

(54) Titre: COUCHE DE SILICIUM TRES SENSIBLE A L'OXYGENE ET PROCEDE D'OBTENTION DE CETTE COUCHE



(57) Abstract: The invention concerns a layer (2) formed on a substrate, for example a SiC layer, having a 4x3 surface structure. The process for obtaining such a layer consists in depositing silicon substantially evenly on a surface of the substrate. The invention is useful in particular in microelectronics.

(57) Abrégé: Cette couche (2), formée sur un substrat (4) par exemple en SiC, a une structure de surface 4x3. Pour l'obtenir, on dépose de façon sensiblement uniforme du silicium sur une surface du substrat. L'invention s'applique par exemple en microélec-
tronique.

WO 01/39257 A2

COUCHE DE SILICIUM TRÈS SENSIBLE À L'OXYGÈNE ET PROCÉDÉ
D'OBTENTION DE CETTE COUCHE

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

5 La présente invention concerne une couche de silicium qui est très sensible à l'oxygène ainsi qu'un procédé d'obtention de cette couche.

Elle s'applique notamment en microélectronique.

10 ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

Le carbure de silicium (SiC) est un matériau semiconducteur composé IV-IV très intéressant, qui convient en particulier aux dispositifs et capteurs de grande puissance, haute tension ou haute
15 température.

Récemment, de très importants progrès ont été accomplis dans la connaissance des surfaces de ce matériau et des interfaces de SiC avec les isolants et les métaux.

20 Deux des questions importantes pour le succès des dispositifs électroniques à base de SiC (et en particulier de ceux qui sont fondés sur les polytypes hexagonaux de ce matériau) concernent l'obtention de transistors MOS performants, la
25 passivation de surface et donc l'oxydation de SiC, et la structure Isolant sur SiC.

Remarquons que le silicium est actuellement le matériau semiconducteur le plus utilisé, principalement à cause des propriétés exceptionnelles du dioxyde de silicium (SiO_2).

5 De ce point de vue, SiC est spécialement intéressant puisque sa passivation de surface peut être réalisée par croissance de SiO_2 , dans des conditions similaires à celles du silicium.

Cependant, du fait de la présence de
10 carbone, l'oxydation classique (oxydation directe de SiC) des surfaces de SiC (en particulier des surfaces hexagonales de ce matériau) conduit en général à la formation d'oxydes de Si et de C, qui ont de médiocres propriétés électriques, et à des interfaces SiO_2/SiC
15 qui ne sont pas abruptes, la transition entre SiC et SiO_2 se faisant sur plusieurs couches atomiques.

La mobilité électronique dans les couches d'inversion de structure MOS sur p- SiC est bien plus faible (d'un facteur 10) que sur le silicium du fait du
20 désordre à l'interface.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

La présente invention a pour but de remédier aux inconvénients précédents.

Elle a pour objet une couche de silicium
25 qui favorise considérablement la croissance d'un oxyde sur un substrat et conduit à une interface $\text{SiO}_2/\text{Substrat}$ qui est abrupte, la transition entre le substrat et SiO_2 se faisant quasiment sur quelques couches atomiques.

De façon précise, la présente invention a pour objet une couche de silicium formée sur un substrat, cette couche étant caractérisée en ce qu'elle a une structure de surface 4x3 (on dit aussi qu'elle est reconstruite 4x3), le substrat étant apte à recevoir cette structure de surface 4x3 du silicium ou propre à favoriser la formation de cette structure.

De préférence, le substrat est fait d'un matériau choisi parmi les carbures de silicium et le silicium.

Le carbure de silicium peut être monocristallin (sous forme cubique, hexagonale (plus de 170 polytypes) ou rhomboédrique), polycristallin, amorphe ou poreux.

A titre d'exemple, la couche est formée sur une surface 6H-SiC (0001) reconstruite 3x3, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ ou 1x1 par exemple.

La présente invention concerne aussi un procédé d'obtention de la couche objet de l'invention.

Selon ce procédé, on dépose de façon sensiblement uniforme du silicium sur une surface du substrat.

Selon un mode de mise en œuvre préféré du procédé objet de l'invention, on prépare une surface du substrat à recevoir la couche de silicium, on chauffe le substrat à haute température, au moins 1000°C, on dépose de façon sensiblement uniforme le silicium sur la surface du substrat ainsi chauffé, on effectue au moins un recuit du substrat, sur lequel on a déposé le silicium, à au moins 1000°C, le temps total de recuit

étant d'au moins 5 minutes, et l'on refroidit le substrat à une vitesse d'au moins 100°C/minute.

De préférence, dans le cas où le substrat est fait d'un carbure de silicium monocristallin, le silicium est déposé sur ce substrat chauffé autour de 650°C, le substrat est ensuite recuit à au moins 650°C, le temps total de recuit étant d'au moins 7 minutes, puis refroidi à une vitesse d'au moins 50°C/minute.

De préférence, en particulier dans le cas où le substrat est fait d'un carbure de silicium monocristallin, la préparation de la surface du substrat à recevoir le silicium monocristallin et/ou promouvoir sa formation comprend un chauffage auxiliaire du substrat à au moins 1000°C, un dépôt auxiliaire sensiblement uniforme de silicium monocristallin sur la surface du substrat ainsi chauffé et au moins un recuit auxiliaire du substrat après ce dépôt auxiliaire, à au moins 650°C, le temps total de recuit auxiliaire étant d'au moins 7 minutes.

Avant le chauffage auxiliaire, la préparation de la surface du substrat comprend de préférence un dégazage du substrat sous ultra-vide puis au moins un recuit de ce substrat puis un refroidissement du substrat.

Dans la présente invention, le silicium est de préférence déposé par évaporation sous vide (« vacuum evaporation »).

Selon un mode de mise en œuvre préféré de l'invention, le silicium est déposé à partir d'une surface d'un échantillon de silicium, cette surface de

l'échantillon étant supérieure à la surface du substrat.

De préférence, la surface de l'échantillon de silicium et la surface du substrat sont séparées par une distance de l'ordre de 2 à 3 cm.

La présente invention concerne aussi un procédé d'obtention d'une couche de dioxyde de silicium, caractérisé en ce qu'on fabrique une couche de silicium sur un substrat conformément au procédé d'obtention de couche de silicium objet de l'invention et l'on oxyde cette couche de silicium.

BREVE DESCRIPTION DU DESSIN

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description d'exemples de réalisation donnés ci-après, à titre purement indicatif et nullement limitatif, en faisant référence à la figure unique annexée qui illustre schématiquement la fabrication d'une couche de silicium conformément à l'invention.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Conformément à un exemple de l'invention, on pré-dépose un film mince de silicium (dont l'épaisseur est par exemple d'au moins 0,5 nm (c'est-à-dire plusieurs plans atomiques de silicium) sur une surface de SiC hexagonal.

L'oxydation de ce dernier est alors considérablement facilitée.

Elle a lieu à basse température (inférieure à 500°C) et conduit à la formation d'une interface abrupte SiO₂/SiC et d'un film d'oxyde SiO₂ sans atome de carbone.

5 Les inventeurs ont identifié par microscopie à effet tunnel (« scanning tunneling microscopy ») la structure de ce film mince de silicium sur la surface de SiC.

Ce film mince a une structure de surface
10 4x3 dont la formation n'est pas comprise dans l'état de la technique.

Cette structure a une très grande réactivité vis-à-vis de l'oxygène.

Sa sensibilité à ce gaz est
15 exceptionnelle : elle réagit à une exposition d'oxygène inférieure à 1 langmuir c'est-à-dire inférieure à 10⁻⁶ torr.seconde (environ 10⁻⁴ Pa.s) alors que les surfaces correspondantes de SiC hexagonal, de SiC cubique, de Si(100) ou de Si(111) sont beaucoup moins réactives et
20 même presque inertes à une exposition aussi faible.

On donne maintenant un exemple de préparation d'une couche de silicium conforme à l'invention.

Dans cet exemple, on utilise un échantillon
25 de carbure de silicium monocristallin 6H-SiC qui est commercialement disponible auprès de la Société Epitronics.

La face utilisée de cet échantillon est la face (0001), de type silicium.

30 Elle est terminée par du silicium avec une faible densité de marches.

A titre purement indicatif et nullement limitatif, cet échantillon a une longueur de 13 mm, une largeur de 5 mm et une épaisseur de 300 μm environ.

On commence par préparer une surface propre
5 6H-SiC (0001) reconstruite 3x3.

On effectue d'abord un rinçage de l'échantillon à l'éthanol.

Ensuite, l'échantillon de carbure de silicium est introduit dans une enceinte à ultra vide
10 où l'on établit une pression de l'ordre de 3×10^{-9} Pa et où cet échantillon est chauffé par effet Joule direct grâce au passage d'un courant électrique à travers l'échantillon.

La température de ce dernier est mesurée à
15 l'aide d'un pyromètre à infra rouge.

Dans l'exemple considéré, la longueur d'onde de travail λ du pyromètre vaut 0,9 μm et l'émissivité ϵ de l'échantillon en carbure de silicium vaut 0,53.

20 Tout d'abord, on dégaze l'échantillon en le laissant pendant 24 heures à 650°C sous ultra vide.

On fait ensuite subir une série de recuits à l'échantillon jusqu'à ce qu'aucun contaminant ne soit détecté :

25 On chauffe par exemple l'échantillon à 1000°C pendant 3 minutes puis à 1100°C pendant 1 minute puis à 1200°C pendant 1 minute.

On refroidit ensuite lentement (par exemple à une vitesse de 100°C par minute) l'échantillon
30 jusqu'à la température ambiante (environ 20°C).

Ensuite, pendant 10 minutes, à l'aide d'une évaporation sous vide effectuée au moyen d'un échantillon de silicium propre (dont, à titre d'exemple, la longueur vaut 20 mm et la largeur 10 mm) que l'on chauffe à 1150°C, on dépose uniformément du silicium sur la surface de l'échantillon de carbure de silicium porté à 650°C.

Pendant ce dépôt, l'échantillon de carbure de silicium et l'échantillon de silicium se font face et se trouvent à une distance D de 2 cm l'un de l'autre.

La plus grande surface de l'échantillon de silicium permet l'homogénéité, c'est-à-dire l'uniformité, du dépôt de silicium sur l'échantillon de carbure de silicium.

Enfin on reproduit, pour l'échantillon de SiC ainsi recouvert de silicium, la série de recuits décrite précédemment : cet échantillon est chauffé à 1000°C pendant 3 minutes puis à 1100°C pendant 1 minute puis à 1200°C pendant 1 minute.

On explique dans ce qui suit la formation d'une couche mince de Si en structure de surface 4x3 (maille carrée) sur la surface propre de carbure de silicium 6H-SiC (0001) qui peut par exemple être reconstruite 3x3.

On effectue pendant 13 minutes un dépôt uniforme de silicium dans des conditions identiques à celles qui ont été décrites pour la préparation de la surface propre : pendant 10 minutes, à l'aide d'une évaporation sous vide effectuée au moyen de

l'échantillon de silicium chauffé à 1150°C,
l'échantillon de SiC étant porté à 650°C.

Puis on effectue une série de recuits de
l'échantillon de carbure de silicium : 1 minute à 750°C
5 puis 1 minute à 700°C puis 5 minutes à 650°C.

On refroidit ensuite lentement cet
échantillon jusqu'à la température ambiante, par
exemple à une vitesse de 50°C par minute.

La surface de 6H-SiC (0001) ainsi obtenue
10 comporte de vastes domaines reconstruits 4x3 (maille
carrée) qui coexistent avec d'autres domaines
reconstruits 3x3 (maille hexagonale).

Les zones reconstruites 4x3 ont des
dimensions de l'ordre de 550 nm x 450 nm, sont
15 quasiment exemptes de marches et possèdent quelques
îlots formant des bandes ayant une longueur de
plusieurs centaines de nanomètres, une largeur de
quelques dizaines de nanomètres et une hauteur
d'environ 0,3 nm.

20 La figure unique annexée illustre très
schématiquement la fabrication de cette couche 2 de
silicium de structure 4x3 sur la surface propre du
substrat 4 de 6H-SiC (0001) reconstruit 3x3.

On voit aussi l'enceinte 6 dans laquelle a
25 lieu la préparation du substrat 4 et la formation de la
couche 2.

Les moyens de pompage permettant
l'obtention de l'ultra-vide sont symbolisés par la
flèche 8.

Le substrat 4 est monté sur un support approprié 10 et les moyens de chauffage du substrat par effet Joule sont symbolisés par les flèches 12.

On voit aussi des moyens de chauffage par effet Joule de l'échantillon de silicium 14, ces moyens étant symbolisés par des flèches 16.

La couche de silicium conforme à l'invention ainsi obtenue a une structure et des propriétés sans précédent.

Elle est très sensible à l'oxygène, ce qui permet de faire des oxydations « douces » (comparées aux processus généralement utilisés), à de faibles températures c'est-à-dire inférieures ou égales à 500°C, et d'obtenir des interfaces SiO₂/SiC abruptes et sans carbone dans la couche de SiO₂.

Il convient de noter que le silicium peut être déposé d'autres façons, par exemple par chimisorption de silane ou évaporation par bombardement électronique.

La présente invention n'est pas limitée à la formation d'une couche de Si reconstruite 4x3 sur une surface 6H-SiC (0001) reconstruite 3x3.

D'autres reconstructions de 6H-SiC (1000), par exemple $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ ou $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$, d'autres faces de 6H-SiC, par exemple 000 $\bar{1}$ ou d'autres faces, d'autres polytypes, par exemple 3C-SiC ou 4H-SiC, sont également utilisables pour y former une couche de Si reconstruite 4x3 conformément à l'invention.

Des substrats d'autres matériaux, par exemple le silicium, sont également utilisables pour y former une telle couche.

La présente invention est très utile pour la fabrication de dispositifs MOS et en particulier de dispositifs MOSFET (transistors à effet de champ de type MOS).

5 Elle est également utile pour la passivation de tout composant, non seulement sur du carbure de silicium mais encore sur du silicium ou d'autres substrats sur lesquels une telle structure 4x3 du silicium peut être déposée.

10 La couche de silicium objet de l'invention est une couche mince, susceptible de s'oxyder très facilement, à très basse température (inférieure à 500°C) et même à température ambiante (environ 20°C).

La couche de dioxyde de silicium (SiO_2)
15 ainsi obtenue (a) subit moins de dommages sous l'impact de rayonnements ionisants incidents que les couches de SiO_2 de l'art antérieur parce qu'elle est réalisable à plus basse température que ces couches, (b) est mince (elle est susceptible d'avoir une épaisseur aussi
20 faible que 10 Å et inférieure ou égale à 50 Å) et (c) a une interface abrupte avec le substrat sous-jacent.

De plus, l'invention présente un très grand intérêt en microélectronique : la capacité de former une mince couche de SiO_2 , sur un substrat en SiC ou en
25 Si, à partir de la couche de silicium 4x3 obtenue conformément à l'invention présente un très grand intérêt pour la miniaturisation des dispositifs microélectroniques.

Certes, on connaît des documents DE-A-
30 34347727 (Sharp KK) (voir aussi US 5,272,107), Tan et al. Appl. Phys. Lett. 70(17), 1997, pp.2280 à 2281 et

JP-A-11067757 qui se rapportent à SiC. Mais ils ne divulguent pas un substrat apte à recevoir la structure de surface 4x3 du Si ou propre à favoriser la formation de cette structure.

5 On connaît aussi un procédé d'obtention d'une passivation, en SiO₂, sur du SiC par le document EP-A-0637069 (Cree Research, Inc.). Mais la couche de Si formée sur SiC, en vue de former la couche de SiO₂, n'a rien à voir avec la couche objet de la présente
10 invention, ayant une structure de surface 4x3. La technique divulguée dans ce document ne permet pas d'aboutir à une telle structure. De plus, dans ce document, l'obtention de la couche de SiO₂ à partir de la couche de Si nécessite une oxydation thermique à
15 haute température (environ 1000°C) et à de très fortes pressions de O₂ (environ la pression atmosphérique) alors que la couche de Si 4x3 de l'invention est, comme on l'a vu plus haut, très facilement oxydable avec de très faibles quantités de O₂ et une faible température.

20 On connaît en outre, par Zotov et al., Surface Science Lett., 391(1997), pp.1188 à 1193, une structure Si(100) 4x3 - In qui est totalement différente de la couche Si 4x3 de la présente invention. Son paramètre de maille est très différent
25 et elle nécessite la présence d'indium.

REVENDICATIONS

1. Couche de silicium formée sur un substrat, cette couche (2) étant caractérisée en ce qu'elle a une structure de surface 4x3, le substrat (4) étant apte à recevoir cette structure de surface 4x3 du silicium ou propre à favoriser la formation de cette structure.
2. Couche selon la revendication 1, le substrat (4) étant fait d'un matériau choisi parmi les carbures de silicium et le silicium.
3. Couche selon la revendication 2, cette couche (2) étant formée sur une surface 6H-SiC (0001) reconstruite par exemple 3x3, $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$ ou 1x1.
4. Procédé d'obtention de la couche selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel on dépose de façon sensiblement uniforme du silicium sur une surface du substrat (4).
5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel on prépare une surface du substrat (4) à recevoir la couche de silicium, on chauffe le substrat à au moins 1000°C, on dépose de façon sensiblement uniforme le silicium sur la surface du substrat ainsi chauffé, on effectue au moins un recuit du substrat, sur lequel on a déposé le silicium, à au moins 1000°C, le temps total de recuit étant d'au moins 5 minutes, et l'on refroidit le substrat à une vitesse d'au moins 100°C/minute.
6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le substrat (4) est fait d'un carbure de silicium monocristallin, le silicium est déposé sur ce

substrat chauffé à au moins 650°C, le substrat est ensuite recuit à au moins 650°C, le temps total de recuit étant d'au moins 7 minutes, puis refroidi à une vitesse d'au moins 50°C/minute.

5 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 et 6, dans lequel la préparation de la surface du substrat (4) à recevoir le silicium monocristallin et/ou promouvoir sa formation comprend un chauffage auxiliaire du substrat à au moins 1000°C,
10 un dépôt auxiliaire sensiblement uniforme de silicium monocristallin sur la surface du substrat ainsi chauffé et au moins un recuit auxiliaire du substrat après ce dépôt auxiliaire, à au moins 650°C, le temps total de recuit auxiliaire étant d'au moins 7 minutes.

15 8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel la préparation de la surface du substrat (4) comprend en outre, avant le chauffage auxiliaire, un dégazage du substrat sous ultra-vide puis au moins un recuit de ce substrat puis un refroidissement du
20 substrat.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, dans lequel le silicium est déposé par évaporation sous vide.

25 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 9, dans lequel le silicium est déposé à partir d'une surface d'un échantillon de silicium (16), cette surface de l'échantillon étant supérieure à la surface du substrat.

30 11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel la surface de l'échantillon de silicium (16) et

15

la surface du substrat (4) sont séparées par une distance (D) de l'ordre de 2 à 3 cm.

12. Procédé d'obtention d'une couche mince de dioxyde de silicium, caractérisé en ce qu'on
5 fabrique une couche de silicium sur un substrat conformément au procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 11 et l'on oxyde cette couche de silicium.

10

